



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 880 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(51) Int. Cl.⁶: C09C 1/30, C09C 3/12,
C09D 7/12, B01J 2/30,
C09K 3/14

(21) Anmeldenummer: 97105909.2

(22) Anmeldetag: 10.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

- Meyer, Jürgen, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
- Jacobsen, Hauke, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
- Hennig, Thomas, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)
- Karbe, Hennig
65462 Gustavsburg (DE)
- Schachtele, Uwe
63517 Rodenbach (DE)

(30) Priorität: 26.04.1996 DE 19616781

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Hartmann, Werner, Dr.
64832 Babenhausen (DE)

(54) Silanisierte Kieselsäure

(57) Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

Spezifische Oberfläche	m ² /g	80 - 400
Primärteilchengröße	nm	7 - 40
Stampfdichte	g/l	50 - 300
pH		3 - 10
Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
DBP-Zahl	%	< 200

wird hergestellt, indem man eine Kieselsäure unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, nachmischt, tempert, anschließend destrukturiert/verdichtet und nachvermählt.

EP 0 808 880 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine niedrig verdickende, silanierte Kieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5 Gegenstand der Erfindung ist eine silanierte Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

10	Spezifische Oberfläche	m^2/g	80 - 400
	Primärteilchengröße	nm	7 - 40
	Stampfdichte	g/l	50 - 300
	pH		3 - 10
15	Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
	DBP-Zahl	%	< 200

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der silanierten, niedrig verdickenden Kieselsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert und anschließend die hydrophobe silanierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung (zum Beispiel in einer Kugelmühle) destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle (zum Beispiel Luftstrahlmühle, Stiftmühle) nachvermählt.

Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl_4 hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden.

Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann beispielsweise Hexamethyldisilazan eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen niedrig verdickenden, silanierten Kieselsäure zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze, wie zum Beispiel 1- und 2-komponentige peroxidkondensations- und additionsvernetzende Siliconkautschukmassen, Klebstoffen, Abformmassen, Dichtmassen usw., ihre Verwendung als Mattierungsmittel, zum Beispiel in Lacken, Folien, als Free-flow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschpulver), zur Herstellung von Kabelgelenken, als Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionsharzen (zum Beispiel synth. Marmor, Polymerbeton, Zahnersatz), als Poliermittel und/oder Putzkörper.

Die erfindungsgemäße niedrig verdickende, silanierte Kieselsäure weist die folgenden Vorteile auf:

In Polymersystemen, die mit synthetischen Kieselsäuren verstärkt werden, werden erst bei sehr hohen Füllgraden 40 gute mechanische Festigkeiten erzielt. Dies gelingt bei bekannten Kieselsäuren nur durch eine in-situ Hydrophobierung der Verstärkerkieselsäure beim Herstellen/Compoundieren von entsprechenden Dicht-, Abform- und Dupliermassen etc. Diese Verfahrensweise ist sehr zeit- und energieaufwendig.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure ermöglicht durch ihre geringe Verdickungswirkung und niedrige Fließgrenze beispielsweise hohe Füllgrade und damit gute mechanische Festigkeiten. Der o. g. aufwendige Compoundierprozeß 45 kann weitgehend entfallen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß aufgrund der kontinuierlichen Prozeßführung vermindert Schwankungen in der Produktqualität auftreten.

Beispiel

50 Aerosil 200 wird mit 4,3 Teilen Wasser und 18,5 Teilen HMDS (Hexamethyldisilazan) gemischt und 140 °C getempert. Die hydrophobe silanierte Kieselsäure wird anschließend auf einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalkugelmühle auf ca. 250 g/l verdichtet. Danach wird die Kieselsäure mittels einer Luftstrahlmühle nachvermahlen.

Die erhaltene Kieseläsüre hat folgende Eigenschaften:

EP 0 808 880 A2

Beispiel	BET m²/g	Stampfdichte g/l	pH	C-Gehalt	Trocknungsverlust %	Glühverlust %	DBP- Zahl %
5 VT 1128/1	145	188	7,3	2,7	2,4	0,3	90

10 **Anwendungstechnische Prüfung**

2K-RTV-Silicone Rubber (Füllgrad 20 %)

15

Rheologie:	Fließgrenze	1,9 Pa
	Viskosität	30,9 s⁻¹

20

25

Mechanische Eigenschaften:	Zugfestigkeit	1,7 N/mm²
	Bruchdehnung	230 %
	Weiterreißfestigkeit	14,0 N/mm
	Shore A Härte	34

30

Patentansprüche

35 1. Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

40

45

Spezifische Oberfläche	m²/g	80 - 400
Primärteilchengröße	nm	7 - 40
Stampfdichte	g/l	50 - 300
pH		3 - 10
Kohlenstoffgehalt	%	0,1 - 15
DBP-Zahl	%	< 200

50 2. Verfahren zur Herstellung der silanierten Kieselsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert, anschließend die hydrophobe silanierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle nachvermahlt.

55 3. Verwendung der silanierten Kieselsäure gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze als Mattierungsmittel (zum Beispiel in Lacken, Folien), Freeflow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschrührpulver), Kabelgele, Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionshar-

EP 0 808 880 A2

zen, Poliermittel und Putzkörper.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55